D.S.T. n° 3

ANNEE 2007-2008

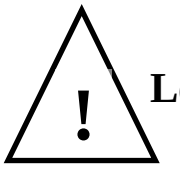
PHYSIQUE-CHIMIE

Série S

obligatoire

DURÉE DE L'ÉPREUVE : **3 h 30**

Il sera tenu compte de la qualité de la présentation et de l'expression des résultats numériques en fonction de la précision des données fournies dans l'énoncé (emploi correct des chiffres significatifs)



Les feuilles contenant les annexes doivent être glissées dans la copie.

Exercice 1 : Partons à la découverte du Thorium !

I. Q.C.M.

Répondre au Q.C.M. figurant en première page de l'annexe de l'exercice 1.

II. Le thorium

1. Etude sommaire de quelques propriétés du thorium, élément radioactif

Le thorium $_{90}$Th *a été découvert par Jöns Jacob Berzelius (Suède) en 1828. Thor est le dieu scandinave de la guerre. Le thorium est un métal gris, lourd, mou, malléable et ductile, radioactif. Il ternit au contact de l'air et réagit avec l'eau. Il réagit violemment avec les oxydants. On trouve du thorium dans des minerais comme la monazite et la thorite. Le thorium accroît la dureté des alliages métalliques. On l'utilise dans les cellules photoélectriques sensibles aux ultraviolets, dans les lentilles de haute qualité car il augmente l'indice de réfraction du verre. Le prix du thorium pur à 99.8 %, en poudre, est de 464 € pour 10 g.*

1.1. Comment appelle-t-on la valeur « 90 » figurant dans $_{90}$Th ?
1.2. Le thorium est-il un acide, une base, un réducteur ou un oxydant ? Justifier.
1.3. Quel est l'impact du thorium sur la célérité de la lumière dans le verre ? Justifier.

2. Etude de la famille radioactive du thorium

2.1. Quels sont les trois types de radioactivité mises en jeu lors d'une désintégration nucléaire ?
2.2. Quelles lois de conservation sont respectées lors d'une désintégration nucléaire ?
2.3. Dans quel cas une émission de rayons gamma (γ) est-elle possible après une désintégration nucléaire ?
2.4. Compléter **directement** l'extrait du diagramme de la famille du thorium 232, figurant en page 2 de l'annexe de l'exercice 1, en spécifiant (si cela n'est pas déjà fait…) :
- le nombre de charge et le nombre de masse de chaque noyau
- le type de désintégration mis en jeu

2.5. Quels sont les symboles et noms des particules intervenant dans cet extrait de diagramme ?
2.6. Après une désintégration nucléaire, quelle(s) autre(s) particule(s) peut-on rencontrer ?
2.7. Pourquoi cette famille radioactive du thorium 232 s'arrête-t-elle au plomb 208 ?

3. Décroissance radioactive du thorium 232

La loi de décroissance radioactive, donnant le nombre de noyaux radioactifs restants N en fonction du temps t est :

$$\mathbf{N = N_0 \, . \, e^{- \lambda \, . \, t}} \quad \text{ou} \quad \mathbf{N = N_0 \, . \, e^{- t / \tau}}$$

3.1. Que désignent N_0 , λ et τ ?

3.2. En déduire l'expression de l'activité, notée A, sachant que $A = - \frac{dN}{dt}$.

3.3. Quelle est l'unité de l'activité A ?

Le temps de demi-vie (ou demi-vie) du thorium 232 est $t_{1/2} = 1{,}405.10^{10}$ ans.

3.4. Donner la définition du temps de demi-vie (ou demi-vie).

3.5. En appliquant la définition précédente, démontrer la relation suivante : $\lambda \, . \, t_{1/2} = \ln 2$.

3.6. En déduire les valeurs de λ et τ. (Inutile de convertir $t_{1/2}$)

Après extraction et traitement, un chercheur est en possession de 1,00 mg de $^{232}_{90}Th$ *pur.*

3.7. Quelle est la valeur approchée de la masse molaire atomique du $^{232}_{90}Th$ *?*

3.8. Combien de noyaux radioactifs contient cet échantillon de 1,00 mg de $^{232}_{90}Th$ pur ?

Donnée : $N_A = 6{,}02.10^{23}$ mol^{-1}

3.9. En déduire l'activité initiale de cet échantillon pur.

4. Méthode d'EULER

Lors d'une séance de travaux pratiques, vous voulez retrouver la courbe de décroissance radioactive lors de la désintégration du $^{232}_{90}Th$ *, de temps de demi-vie* $t_{1/2} = 1{,}405.10^{10}$ ans.

Sur votre « brouillon », vous écrivez ceci :

$$N(0) = N_0 \qquad A(0) = \lambda \, . \, N_0 \qquad \tau = \frac{1}{\lambda}$$

$$N(\Delta t) = N_0 - A_0 \, . \, \Delta t$$

$$A(\Delta t) =$$

4.1. Comment appelle-t-on Δt ?

4.2. Sur votre copie, indiquer la relation manquante $A(\Delta t) =$

4.3. En appliquant la méthode d'EULER, compléter le tableau, figurant en page 2 de l'annexe à l'exercice 1. Sans oublier d'indiquer la valeur de λ !

Sous le tableau en page 2 de l'annexe à l'exercice 1, vous trouvez la courbe tracée en utilisant la méthode d'EULER donnant le nombre N de noyaux de thorium 232 au cours du temps.

4.4. Tracer directement sur cette courbe la tangente à l'origine.

4.5. Déterminer la valeur de l'abscisse du point d'intersection entre cette tangente à l'origine et l'axe des abscisses.

4.6. A quelle grandeur correspond cette valeur d'abscisse ?

4.7. Graphiquement, déterminer la relation entre cette grandeur et la durée nécessaire pour désintégrer quasi intégralement le thorium 232.

III. Comparaison des datations « uranium – thorium » et « carbone 14 »

1. Datation « uranium – thorium »

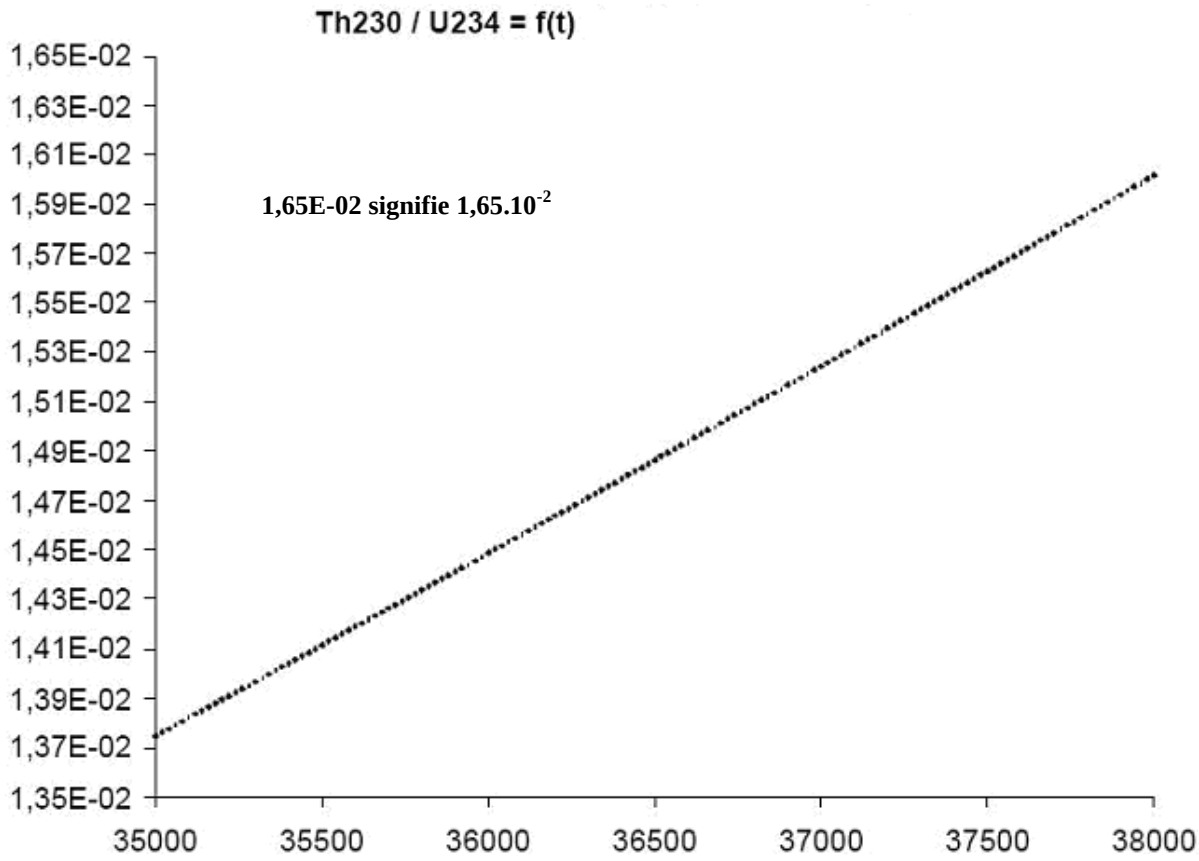
La datation par la méthode uranium-thorium est très utilisée en Sciences de la Vie et de la Terre. Elle s'applique à la plupart des matériaux géologiques (fossiles, sédiments, laves etc.) et à la datation de squelettes dont l'âge est inférieur à 450 000 ans.

L'uranium et le thorium sont présents en proportions diverses dans tous les matériaux terrestres. Mais lors de la formation des cristaux de carbonates de calcium (calcites), il y a capture de l'uranium 234 et rejet du thorium. On suppose donc qu'au moment de la cristallisation les cristaux de calcite ne contiennent pas de thorium et qu'il n'y a pas d'échange ultérieur avec le milieu extérieur.

Le thorium ^{230}Th détecté actuellement dans ce type d'échantillon proviendra alors de la désintégration de l'uranium 234.

La méthode consiste à mesurer par des procédés physico-chimiques le rapport $\frac{^{230}Th}{^{234}U}$ pour en déduire la date de cristallisation.

Sur le graphique, en page suivante, est représenté l'évolution du rapport $\frac{^{230}Th}{^{234}U}$ en fonction du temps, pour la période de datation concernée [35 000, 38 000]. L'origine des dates est prise à partir du moment où le rapport $\frac{^{230}Th}{^{234}U}$ est non nul.



1,65E-02 signifie 1,65.10^{-2}

1.1. Lors de la cristallisation (formation de calcites), que vaut le rapport $\frac{^{230}Th}{^{234}U}$?

1.2. Pourquoi le rapport ^{230}Th / ^{234}U est-il croissant sur l'intervalle de temps choisi ?

Lors d'une fouille, deux squelettes furent découverts au même endroit.

L'un d'eux présente un crâne tellement « endommagé », qu'il laisse présager une mort violente.

En l'an 2000, des paléoanthropologues réalisèrent une datation avec la méthode uranium – thorium.

En analysant les ossements des deux squelettes, voici la valeur du rapport $\frac{^{230}Th}{^{234}U}$ *pour chacun :*

	$\frac{^{230}Th}{^{234}U}$
ossements squelette 1	1,410.10^{-2}
ossements squelette 2	1,476.10^{-2}

1.3. La victime et le meurtrier sont-ils côte à côte ? Justifier.

2. Datation au « carbone 14 »

Il est d'usage courant de dater les corps avec le « carbone 14 », l'isotope radioactif du carbone, depuis la mise au point de cette technique par Ernie Anderson et Willard Libby, en 1947.
Dans la haute atmosphère, les protons du rayonnement cosmique entrent en collision avec les molécules de l'air; les neutrons créés par ces chocs interagissent avec les atomes d'azote de l'air pour produire des atomes de carbone 14. La technique du radiocarbone repose sur l'hypothèse que la formation du carbone 14 est constante au cours du temps.
De récents calibrages permettent de corriger la dérive des datations. En datant plusieurs spécimens d'âge connu, Elisabeth Ralph a montré que la datation au carbone 14 les rajeunit, parfois jusqu'à 10 %.

En appliquant la véritable valeur de la période du C14 calculée trois ans plus tard par Godwin (la période, ou temps de demi-vie, du $^{14}_{6}C$ *vaut 5730 ans), il persiste une erreur de 7%.*

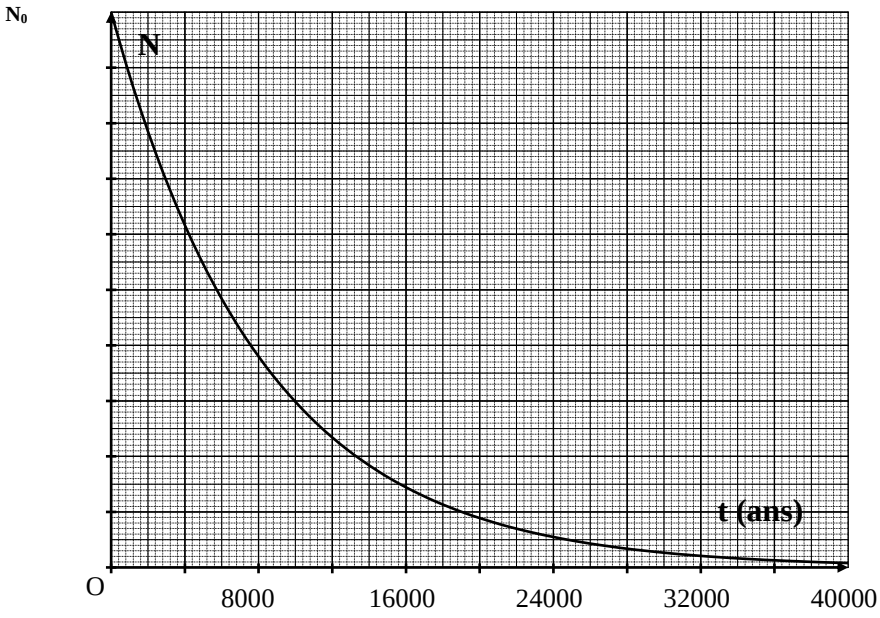
L'hypothèse de la formation constante du C14 fut donc remise en cause. Il s'avère en effet que le champ magnétique terrestre et le vent solaire dévient le rayonnement cosmique nécessaire à la production de C14. Ainsi, dans les périodes durant lesquelles le champ magnétique terrestre est important, la production de C14 est plus réduite; de même lorsque l'activité solaire est intense et produit une quantité importante de vent solaire.

2.1. Au cours du temps, la teneur en « carbone 14 » sur la Terre est-elle constante ?

2.2. Expliquer à partir de la valeur de la période du « carbone 14 », la nécessité de production de « carbone 14 ».

2.3. Sur votre copie, compléter l'équation « $^{14}_{7}N + ^{1}_{0}n \rightarrow$ ..... » traduisant la formation du « carbone 14 » dans la haute atmosphère.

Voici la courbe de décroissance radioactive du « carbone 14 » :



2.4. A quoi correspond la date t = 0 sur cette courbe ?

2.5. A partir de cette courbe, expliquer la raison pour laquelle la datation « uranium – thorium » est privilégiée par rapport à celle au « carbone 14 » pour la datation des squelettes 1 et 2 par les paléoanthropologues ?

<u>Exercice 2</u> : Comme un poisson dans l'eau

Cet exercice fut donné en partie lors du baccalauréat (septembre 2006 en France métropolitaine).

L'aquariophilie est une passion qui touche de plus en plus d'amateurs mais aussi de néophytes. De nombreux facteurs peuvent contribuer à un déséquilibre dangereux pour la vie et la santé des poissons. Il est donc nécessaire de contrôler régulièrement la qualité de l'eau.
Le pH de l'eau est la première grandeur qu'il faut mesurer, au moins une fois par semaine, et ajuster éventuellement. En effet, certains poissons ne peuvent évoluer que dans un milieu acide (c'est le cas des poissons d'Amazonie comme les Néons ou les Tétras), d'autres dans un milieu basique (c'est le cas des poissons d'Amérique Centrale comme les Platy et les Molly). Aucun de ces poissons ne tolère une trop forte teneur en ions ammonium (NH_4^+) ou en ions nitrite (NO_2^-) : le cycle de l'azote doit donc être surveillé en évitant soigneusement la surpopulation de l'aquarium et l'excès de nourriture.
D'après "Poissons et aquariums" - Édition Larousse

L'exercice suivant est destiné à préciser certains points de ce texte. On étudie d'abord un produit commercial utilisé pour diminuer le pH de l'eau de l'aquarium ; on s'intéresse ensuite à la formation des ions ammonium.

Les parties 1 et 2 sont indépendantes.

1. Étude d'une solution commerciale destinée à diminuer le pH de l'aquarium

Sur l'étiquette du produit on peut lire que la solution commerciale S_0 est constituée d'acide chlorhydrique ($H_3O^+ + Cl^-(aq)$) mais aucune concentration n'est indiquée. La transformation conduisant à l'acide chlorhydrique étant totale, la concentration c_0 de la solution commerciale est égale à la concentration en ions H_3O^+.
Dans la solution commerciale, la concentration des ions oxonium $[H_3O^+]$ est ***voisine*** *de 2,5 $mol.L^{-1}$. Cette valeur sera utilisée pour la suite de l'exercice.*

1.1. *On désire diminuer le pH de l'eau de l'aquarium et l'amener à une valeur proche de 6 alors qu'il était initialement égal à 7. Sur le mode d'emploi du fabricant on peut lire qu'il faut verser, en une fois, 20 mL de la solution commerciale dans 100 L d'eau. Pour simplifier le calcul, on considérera que le volume final reste égal à 100 L.*
Quelle serait la valeur du pH final de l'eau de l'aquarium s'il n'y avait qu'une simple dilution des ions H_3O^+ ?

1.2. *L'eau étant toujours plus ou moins calcaire, elle contient des ions hydrogénocarbonate ($HCO_3^-(aq)$) dont il faut tenir compte. Les ions H_3O^+ introduits vont, en effet, réagir avec ces ions. L'équation associée à la réaction considérée est la suivante :*

$$\mathbf{HCO_3^-\,(aq) + H_3O^+ = CO_2\,(aq) + 2\,H_2O\,(\ell)} \quad \textit{(réaction 1)}$$

1.2.1. Donner l'expression de la constante d'équilibre K_1 associée à l'équation de la réaction 1 en fonction des concentrations des différentes espèces chimiques présentes.

1.2.2. Exprimer cette constante d'équilibre en fonction de la constante d'acidité K_A du couple :

$$CO_2(aq),\ H_2O\ /\ HCO_3^-\ (aq).$$

Déterminer sa valeur numérique.
Donnée : $pK_A = 6.4$

1.2.3. Que peut-on en déduire ? Comment va évoluer le pH en considérant cette réaction chimique ? Justifier.

2. Étude de la formation des ions ammonium.

L'urée, de formule $(NH_2)_2CO$, est un polluant de l'aquarium. Elle est contenue dans les déjections de certains poissons et conduit, au cours d'une réaction lente, à la formation d'ions ammonium NH_4^+ et d'ions cyanate OCN^- selon l'équation :

$$\mathbf{(NH_2)_2CO\,(aq) = NH_4^+\,(aq) + OCN^-\,(aq)} \quad \textit{(réaction 2)}$$

*L'étude de la cinétique de cette réaction 2 peut être réalisée par conductimétrie. Pour cela on prépare un volume V = 100,0 mL d'une solution d'urée de concentration molaire en soluté apporté égale à $c = 0{,}020\ mol.L^{-1}$ et on suit sa décomposition en la maintenant dans un bain marie à **45 °C**.*
À différentes dates, on mesure la conductivité de la solution.

2.1.1 Préciser les unités du système international pour la conductance et la conductivité d'une solution ionique.

2.1.2 *Lors de la mesure, la conductance varie en fonction :*

- *de la distance entre les deux électrodes*
- *de la surface de contact entre les deux électrodes et la solution ionique*
- *de la concentration volumique molaire de la solution*
- *de la température de la solution*

Indiquer l'évolution de la conductance en fonction de ces quatre facteurs, **en ne variant qu'un seul à la fois**.

2.1.3 Comment s'exprime la conductivité σ d'une solution ionique en fonction des conductivités molaires ioniques λ_i. Vous donnerez une écriture générale puis vous l'appliquerez à la solution précédente avec $\lambda_{NH_4^+}$ et λ_{OCN^-}.

(Vous ne tiendrez pas compte des ions H_3O^+ et HO^- (aq) qui sont en très faible quantité).

2.2. Montrer que la concentration de la solution en ions NH_4^+ (aq) peut être déterminée à partir de la mesure de la conductivité de la solution, les conductivités molaires ioniques étant connues.

2.3. Évolution du système chimique

2.3.1. Compléter littéralement le tableau descriptif de l'évolution du système, figurant **EN ANNEXE de l'exercice 2.**

2.3.2. En déduire la relation, à chaque instant, entre la concentration en ions NH_4^+ (aq) en solution et l'avancement de la réaction.

2.3.3. Calculer l'avancement maximal x_{max}.

2.4. *On peut ainsi représenter l'évolution de l'avancement de la réaction en fonction du temps (voir* ***figure 1 EN ANNEXE de l'exercice 2).***

En déduire le taux d'avancement de la réaction à l'instant de date t = 110 min.

2.5. *La vitesse volumique de réaction est donnée par la relation :* $v(t) = \frac{1}{V}\left(\frac{dx}{dt}\right)$ *où x est l'avancement de la réaction à l'instant de date t et V le volume de la solution.*

Calculer la vitesse volumique de réaction aux instants 0 et 110 min.

2.6. *En poursuivant l'expérience pendant une durée suffisante, on obtient une concentration finale :*

$[NH_4^+]_f = 2{,}0 \times 10^{-2}\ mol.L^{-1}$.

Déterminer le taux d'avancement final de cette transformation. Cette transformation est-elle totale ?

2.7. Définir puis déterminer graphiquement le temps de demi réaction.

2.8. *Dans l'aquarium, la valeur de la température est seulement de 27°C.*
Tracer sur la **figure 1 EN ANNEXE de l'exercice 2**, l'allure de la courbe précédente à cette température.

2.9. *Les ions ammonium finissent par se transformer en ions nitrate dont l'accumulation risque de compromettre la vie des poissons. Ces derniers ions constituent un aliment essentiel pour les plantes vertes de l'aquarium.*
Expliquer pourquoi dans les livres d'aquariophilie, on dit que l'aquarium doit être "bien planté".

Annexe à l'exercice 1

Q.C.M.

NOM :

CLASSE :

ATTENTION : toute mauvaise réponse enlève autant de points que peut en apporter une bonne. Au minimum, il sera attribué zéro point sur la totalité du Q.C.M..

COCHER AU MOINS UNE BONNE REPONSE PAR QUESTION

AUCUNE JUSTIFICATION N'EST DEMANDÉE.

- L'écriture du noyau d'un atome ${}^{A}_{Z}X$ permet de connaître immédiatement :

a. le symbole du noyau, soit

☐ X
☐ A
☐ Z

b. le nombre de nucléons, soit

☐ A
☐ A+ Z
☐ Z

c. le nombre de neutrons, soit

☐ A
☐ Z
☐ A-Z

d. le nombre de protons, soit

☐ A
☐ A- Z
☐ Z

- La charge électrique du proton est

☐ positive
☐ négative
☐ + 1,6 . 10^{-19} C

- La charge électrique du neutron est

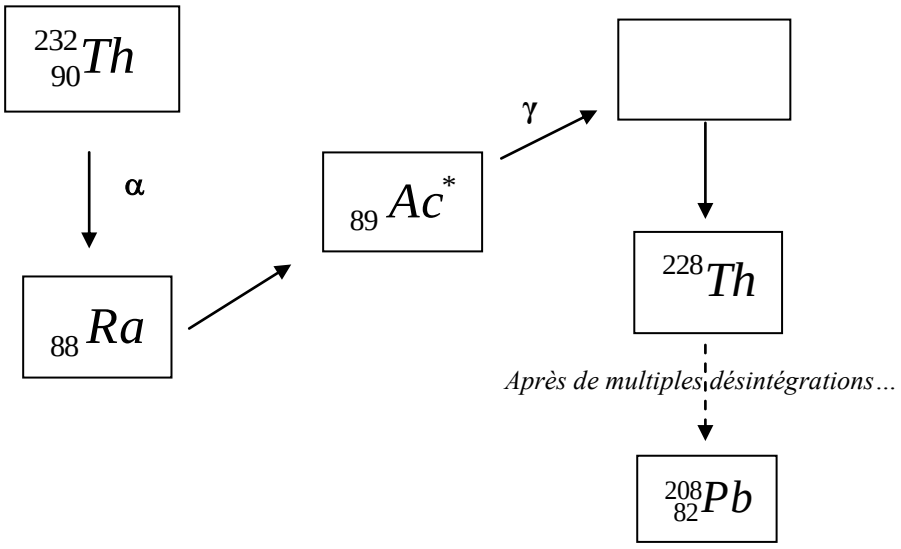
☐ négative
☐ nulle
☐ - 1,6 . 10^{-19} C

- Des noyaux sont isotopes s'ils ont :

☐ même symbole, même numéro atomique Z, mais des nombres de masses A différents.
☐ des symboles différents mais un nombre de masse A identique.
☐ même symbole, même numéro atomique Z, mais des nombres de neutrons différents.

FIN DU Q.C.M.

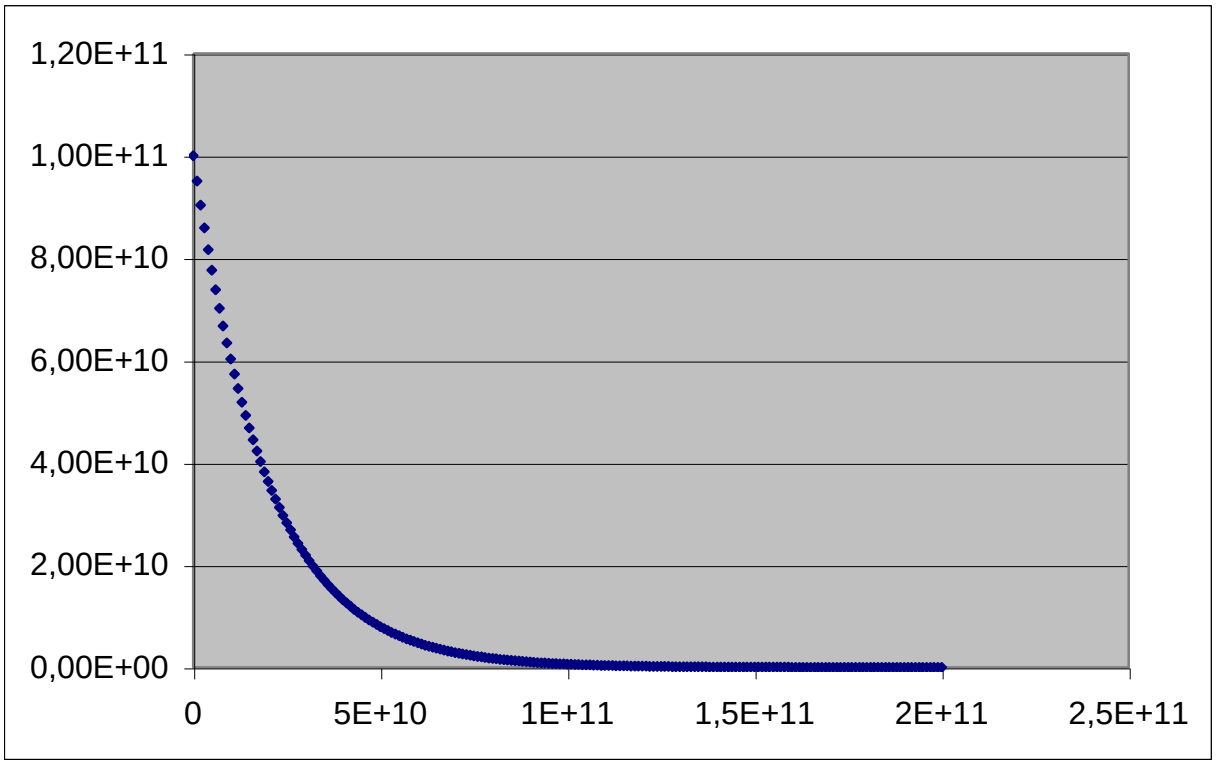
Extrait de la famille radioactive du thorium 232



Méthode d'EULER pour la désintégration du $^{232}_{90}Th$

λ (^{232}Th) =

t (ans)	N	A
0	$1{,}000.10^{11}$	4,933
$1{,}00.10^{8}$		
$2{,}00.10^{8}$		



Annexe à l'exercice 2

NOM :

CLASSE :

Tableau d'évolution du système chimique

	$(NH_2)_2CO$ (aq) = NH_4^+ (aq) + OCN^- (aq)			
État	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)		
		$(NH_2)_2CO$ (aq)	NH_4^+ (aq)	OCN^- (aq)
État initial	$x = 0$			
État en cours d'évolution	x			
État final en supposant la transformation totale	x_{max} =			

Figure 1 : Cinétique de la décomposition de l'urée.